

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-307976

(43)Date of publication of application : 19.11.1993

(51)Int.Cl.

H01M 10/40  
H01M 4/58

(21)Application number : 04-110356

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.04.1992

(72)Inventor : MIYABAYASHI MITSUTAKA  
KARASAWA TAMAE

## (54) NONAQUEOUS SOLVENT SECONDARY BATTERY AND ELECTRODE MATERIAL THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a secondary battery usable in a wide temperature range by combining a negative pole material having large electrode capacity and good charge-discharge cycle properties and a specified electrolytic liquid.

CONSTITUTION: A negative pole consists of 50-98wt.% of a carbon material, has a multiphase structure, at least two peaks of face distance  $d_{002}$ ; 3.35-3.39 $\text{\AA}$ ; peak (PA) and 3.45-3.75 $\text{\AA}$ ; peak (PB) by x-ray diffraction; 0.10-1.60 integration intensity ratio  $I(3.45-3.75)/I(3.35-3.39)$  of the diffraction curve, 0.4 or more value of  $R=IR/IA$  by Raman spectrometry using argon laser light with 5145 $\text{\AA}$ ; wavelength, and 2-70 $\mu\text{m}$  average volume particle size. An electrolytic liquid is prepared by dissolving an alkali metal salt or a quaternary alkyl ammonium salt in a solvent containing 20-100 volume% of propylene carbonate or butylene carbonate.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3291755

[Date of registration] 29.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-307976

(43)公開日 平成5年(1993)11月19日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 10/40  
4/58

識別記号

Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-110356

(22)出願日 平成4年(1992)4月28日

(71)出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 宮林 光孝

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72)発明者 唐沢 環江

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(74)代理人 弁理士 山本 隆也

(54)【発明の名称】 非水溶媒二次電池およびその電極材料

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 電極容量の大きい、充放電サイクル特性にすぐれた負極材料と特定の電解液との組み合わせにより使用温度域の広い二次電池の提供。

【構成】 多相構造を有し、X線回折による面間隔 $d_{002}$ が $3.35 \sim 3.39 \text{ \AA}$ のピーク(P<sub>A</sub>)と、 $3.45 \sim 3.75 \text{ \AA}$ のピーク(P<sub>B</sub>)の少なくとも2つのピークを有し、回折曲線の積分強度の比 $I(3.45 \sim 3.75) / I(3.35 \sim 3.39)$ が $0.10 \sim 1.60$ であり、波長 $5145 \text{ \AA}$ のアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $R = I_B / I_A$  ( $I_A$ は $1580 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークP<sub>A</sub>の強度を、 $I_B$ は $1350 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークP<sub>B</sub>の強度)で示されるR値が $0.4$ 以上で、体積平均粒径が $2 \sim 7 \text{ \mu m}$ である炭素質物 $50 \sim 98$ 重量%を含む負極と、プロピレンカーボネート、ないしブチレンカーボネートを $20 \sim 100$ 容量%含有する溶媒に、アルカリ金属塩ないし4級アルキルアンモニウム塩を溶解させた電解液とからなる非水溶媒二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 再充電可能な正極と、再充電可能な負極と、電解質塩を溶解してなる非水電解液とを兼ね備えた二次電池であって、該負極が下記(1)を満たす炭素質物を50重量%～98重量%含み、電解液が下記(2)を満たす電解液であることを特徴とする非水溶媒二次電池。

(1) 多相構造を有し、X線広角回折による(002)面の面間隔 $d_{002}$ が3.35Å以上3.39Å以下のピーク(P<sub>A</sub>)と3.45Å以上3.75Å以下のピーク(P<sub>B</sub>)の少なくとも2つのピークを有し、両者のピークを有する回折曲線の積分強度の比 $I(3.45 \sim 3.75) / I(3.35 \sim 3.39)$ が0.10以上1.60以下であり、波長5145Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマン分光分析において、下記式で示されるR値が0.4以上であり、体積平均粒径が2μm以上70μm以下である炭素質物の粒子

$R = I_B / I_A$  (ラマン分光分析において、1580～1620 $\text{cm}^{-1}$ の範囲にピークP<sub>A</sub>を有し、1350～1370 $\text{cm}^{-1}$ の範囲にピークP<sub>B</sub>を有し、P<sub>A</sub>の強度 $I_A$ 、P<sub>B</sub>の強度 $I_B$ とする)

(2) プロピレンカーボネートないしブチレンカーボネートを20vol%以上100vol%未満含有する溶媒に、アルカリ金属塩を溶解させてなる電解液

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の目的】

## 【0002】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水溶媒二次電池（以下単に二次電池とする）に関し、特に高容量で充放電特性にすぐれ、また使用温度範囲の広い二次電池およびその電極材料に関する。

## 【0003】

【従来の技術】 高容量の二次電池としてリチウム二次電池の開発が注目されており、電極材料として種々の物質が検討されている。しかし、電極容量と充放電特性の両者を満足する物質は見つかっていない。たとえば、ポリアセチレンなどの導電性高分子は、特にリチウムイオンのドーブ能力と充放電サイクルの安定性に問題がある。

【0004】 またリチウム金属を負極電極に用いた場合には、次の理由により充放電サイクル特性が極めて悪い。すなわち、電池の放電時に負極体からイオンとなって電解液中に移動したLiが充電時に負極体に電析するとき、充放電サイクルの反復に伴ないデンドライト状となるからである。デンドライト状Liは極めて高活性なため、電解液を分解し、電池の充放電サイクル特性を劣化させる。加えて、このデンドライト状Liが成長すると、最後にはセパレータを貫通して正極体に達して短絡を引き起すため、充放電サイクル寿命も短い。

【0005】 一方、有機化合物を焼成した炭素質物を担

持体とし、これにLiまたはLiを主体とするアルカリ金属を担持させた物質を負極電極として用いることも提案されている。この構成ではリチウムイオンが炭素結晶の層間あるいは非晶部の芳香族環網の広がりには含まれるため、電析してもデンドライト状にならない。この結果、負極電極の充放電サイクル特性は飛躍的に向上したが、満足のいく電極容量は得られていない。

【0006】 本発明の目的は、電極容量の大きい、充放電サイクル特性にすぐれた負極電極材料と特定の電解液との組み合わせにより、容量が大きく充放電サイクル特性にすぐれ、また使用温度域の広い二次電池を提供することにある。

## 【0007】

## 【発明の構成】

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の非水溶媒二次電池は、再充電可能な正極と、再充電可能な負極と、電解質塩を溶解してなる非水電解液とを兼ね備えた二次電池であって、該負極が下記(1)を満たす炭素質物を50重量%～98重量%含み、電解液が下記(2)を満たす電解液であることを特徴とする非水溶媒二次電池である。

【0009】 (1) 多相構造を有し、X線広角回折による(002)面の面間隔 $d_{002}$ が3.35Å以上3.39Å以下のピーク(P<sub>A</sub>)と、3.45Å以上3.75Å以下のピーク(P<sub>B</sub>)の少なくとも2つのピークを有し、両者のピークを有する回折曲線の積分強度の比 $I(3.45 \sim 3.75) / I(3.35 \sim 3.39)$ が0.10以上1.60以下であり、波長5145Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマン分光分析において、下記式で示されるR値が0.4以上であり、体積平均粒径が2μm以上70μm以下である炭素質物の粒子

$R = I_B / I_A$  (ラマン分光分析において、1580～1620 $\text{cm}^{-1}$ の範囲にピークP<sub>A</sub>を有し、1350～1370 $\text{cm}^{-1}$ の範囲にピークP<sub>B</sub>を有し、P<sub>A</sub>の強度 $I_A$ 、P<sub>B</sub>の強度 $I_B$ とする)

(2) プロピレンカーボネート、ないしブチレンカーボネートを20vol%以上100vol%未満含有する溶媒に、アルカリ金属塩をないし4級アルキルアンモニウム塩を溶解させてなる電解液

## 【0010】

【実施例】 本発明の電極材料は、核を形成する炭素質物と、この核の表面に形成される表層の炭素質物の少なくとも2相の多相構造を有する炭素質物である。この多相炭素質物は、多相構造に対応して、X線広角回折において少なくとも2つの回折ピークを有する。すなわち、核の炭素質物に対応するX線広角回折のピークとして、002面の面間隔 $d_{002}$ が3.35Å以上3.39Å以下、好ましくは3.36Å以上3.38Å以下、より好ましくは3.36Å以上3.37Å以下であるピークを

有する。

【0011】また、このピークに対応するC軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が好ましくは200Å以上、より好ましくは220Å以上、さらに好ましくは300Å以上、とくに好ましくは600Å以上、最も好ましくは700Å以上1000Å以下である。また、表層の炭素質物に対応するX線広角回折のピークとしてd<sub>002</sub>が3.45Å以上3.75Å以下、より好ましくは3.46Å以上3.70Å以下、さらに好ましくは3.47Å以上3.65Å以下、とくに好ましくは3.47Å以上3.60Å以下、最も好ましくは3.48Å以上3.58Å以下であるピークを有する。

【0012】またこのピークに対応するLcが、好ましくは7Å以上150Å未満、より好ましくは10Å以上70Å以下、さらに好ましくは12Å以上50Å以下、とくに好ましくは15Å以上40Å以下、最も好ましくは17Å以上35Å以下である。なお、X線広角回折図のピークは、各ピークのプロファイルを非対称ピアソンV I I関数で近似し、ガウス-ジョルダン法を適用した最小二乗法により分離した。

【0013】I(3.45~3.75, 積分強度)をd<sub>002</sub>が3.45Å以上3.75Å以下にピークを有する回折曲線の積分強度の総和、I(3.35~3.39, 積分強度)をd<sub>002</sub>が3.35~3.39Åにピークを有する回折曲線の積分強度の総和とすると、両者の比I(3.45~3.75, 積分強度)/I(3.35~3.39, 積分強度)が好ましくは0.10以上1.60以下、より好ましくは0.15以上1.50以下、さらに好ましくは0.20以上1.40以下、特に好ましくは0.51以上1.30以下、最も好ましくは0.90以上1.20以下である。

【0014】分離した2つのピークのピーク強度比I(3.45~3.75)/I(3.35~3.39)は0.01以上、好ましくは0.012以上、より好ましくは0.014以上、さらに好ましくは0.020以上、とくに好ましくは0.07以上、最も好ましくは0.10以上0.35以下である。ここでI(3.45~3.75)はd<sub>002</sub>が3.45Å以上3.75Å以下のピークのピーク強度であり、I(3.35~3.39)はd<sub>002</sub>が3.35Å以上3.39Å以下のピークのピーク強度である。

【0015】また、核となる炭素質物がさらに2相以上からなる時は、X線広角回折においてd<sub>002</sub>が3.35Å以上3.39Å以下の領域に2つ以上のピークを有する。また、表層となる炭素質物が2相以上からなる時は、X線広角回折においてd<sub>002</sub>が3.45Å以上の領域に2つ以上のピークを有する。この場合I(3.45~3.75)としてd<sub>002</sub>が3.45Å以上3.75Å以下のピークのピーク強度の和、I(3.35~3.39)としてd<sub>002</sub>が3.35Å以上3.39Å以下のピークのピーク強度の和として、両者の強度比I(3.45~3.75)/I

(3.35~3.39)は、前述の値の範囲であることが好ましい。

【0016】さらに本発明の電極材料は、波長5145Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、次の様なスペクトルの特徴を有する。以下、とくに断らない限り、スペクトル及びピークは同条件によるラマンスペクトルである。すなわち、式

(1)で示されるR値が0.40以上、好ましくは0.45以上、より好ましくは0.50以上1.80以下、さらに好ましくは0.55以上1.50以下、とくに好ましくは0.60以上1.30以下、最も好ましくは0.70以上1.10以下である。

【0017】 $R = I_B / I_A$  (1)

ただし、I<sub>A</sub>はラマンスペクトルにおいて、1580~1620cm<sup>-1</sup>の範囲に存在するピークP<sub>A</sub>の強度、I<sub>B</sub>は1350~1370cm<sup>-1</sup>の範囲に存在するピークP<sub>B</sub>の強度である。ラマンスペクトルには、表層を形成する炭素質物の微細構造が寄与する。

【0018】すなわち、P<sub>A</sub>は芳香環網面の広がりが増加して成長、形成される結晶構造に対応して観察されるピークであり、P<sub>B</sub>は乱れた非晶構造に対応したピークである。両者のピーク強度I<sub>B</sub>、I<sub>A</sub>の比R(=I<sub>B</sub>/I<sub>A</sub>)は、炭素質物、すなわち炭素質粒子、炭素質繊維などの表層における非晶構造部分の割合が大きいほど大きな値を示す。

【0019】また、P<sub>A</sub>の位置は結晶部分の完全性の度合によって変化する。本発明に用いる炭素質物のP<sub>A</sub>の位置は、前述のように1580~1620cm<sup>-1</sup>であるが、好ましくは1580~1610cm<sup>-1</sup>、より好ましくは1585~1600cm<sup>-1</sup>の範囲である。ピークの半値半幅は、炭素質物の高次構造が均一であるほど狭い。本発明に用いる炭素質物のP<sub>A</sub>の半値半幅は、好ましくは8cm<sup>-1</sup>以上、より好ましくは10cm<sup>-1</sup>以上、さらに好ましくは12~60cm<sup>-1</sup>、とくに好ましくは13~55cm<sup>-1</sup>、最も好ましくは15~50cm<sup>-1</sup>である。

【0020】P<sub>B</sub>は通常、1360cm<sup>-1</sup>にピークを有する。P<sub>B</sub>の半値半幅は、好ましくは20cm<sup>-1</sup>以上、より好ましくは20~150cm<sup>-1</sup>、さらに好ましくは25~125cm<sup>-1</sup>、とくに好ましくは28~110cm<sup>-1</sup>、最も好ましくは30~100cm<sup>-1</sup>である。また、本発明の電極材料は、式(2)で示されるG値が0.40以上、好ましくは0.50以上1.80以下、より好ましくは0.55以上1.50以下、さらに好ましくは0.60以上1.30以下、とくに好ましくは0.65以上1.20以下、最も好ましくは0.70以上1.10以下である。

【0021】

【数1】

$$G = \frac{I(1340 \sim 1380 \text{ cm}^{-1} \text{ の範囲の積分強度})}{I(1580 \sim 1620 \text{ cm}^{-1} \text{ の範囲の積分強度})} \quad (2)$$

【0022】本発明の電極材料の真密度は、好ましくは2.00 g/cc以上2.20 g/cc以下、より好ましくは2.03 g/cc以上2.18 g/cc以下、さらに好ましくは2.05 g/cc以上2.16 g/cc以下、とくに好ましくは2.07 g/cc以上2.15 g/cc以下、最も好ましくは2.09 g/cc以上2.14 g/cc以下である。この炭素質物の真密度は、表層と核を包含する多相構造に含まれる炭素質物全体の平均の真密度として与えられる。

【0023】また、示差熱分析においても、上述の多相構造に応じて、少なくとも2個の発熱ピークが重なった、幅広い温度領域での発熱挙動を示す。好ましくは、100℃以上、より好ましくは150℃以上、さらに好ましくは200℃以上、とくに好ましくは250℃以上500℃以下、最も好ましくは280℃以上400℃以下の温度領域で発熱挙動を示す。

【0024】発熱ピークの終了端温度が好ましくは800℃以上、より好ましくは810℃以上、さらに好ましくは820℃以上980℃以下、とくに好ましくは830℃以上970℃以下、最も好ましくは840℃以上950℃以下である。発熱ピークの開始端温度が、好ましくは700℃以下、より好ましくは680℃以下、さらに好ましくは550℃以上680℃以下、とくに好ましくは570℃以上670℃以下、最も好ましくは580℃以上650℃以下である。

【0025】また、発熱ピーク温度が好ましくは650℃以上840℃以下、より好ましくは660℃以上835℃以下、さらに好ましくは670℃以上830℃以下、特に好ましくは680℃以上820℃以下、最も好ましくは690℃以上810℃以下である。また、本発明の電極材料は、体積平均粒径が好ましくは6 μm以上80 μm以下、好ましくは10 μm以上60 μm以下、より好ましくは12 μm以上50 μm以下、さらに好ましくは15 μm以上45 μm以下、とくに好ましくは17 μm以上40 μm以下、最も好ましくは20 μm以上35 μm以下である。

【0026】また、本発明に用いられる炭素質物は、BET法を用いて測定した比表面積が好ましくは10 m<sup>2</sup>/g以下、より好ましくは8 m<sup>2</sup>/g以下、さらに好ましくは0.1 m<sup>2</sup>/g以上6 m<sup>2</sup>/g以下、とくに好ましくは0.2 m<sup>2</sup>/g以上5 m<sup>2</sup>/g以下、最も好ましくは0.5 m<sup>2</sup>/g以上4 m<sup>2</sup>/g以下である。

【0027】(電極材料の合成) 前述したとおり、本発明による電極材料は、核となる炭素質物(N)と、表層を構成する炭素質物(S)とから構成される。核となる炭素質物(N)は、真密度が2.15 g/cc以上、より好ましくは2.16 g/cc以上2.26 g/cc以下、さ

らに好ましくは2.18 g/cc以上2.26 g/cc以下、とくに好ましくは2.19 g/cc以上2.25 g/cc以下、最も好ましくは2.20 g/cc以上2.24 g/cc以下である。

【0028】炭素質物(N)は、X線広角回折において(002)面の面間隔d<sub>002</sub>が、3.35 Å以上3.39 Å以下、好ましくは3.35 Å以上3.38 Å以下、さらに好ましくは3.35 Å以上3.37 Å以下、最も好ましくは3.35 Å以上3.36 Å以下のピークを有する。またC軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が、好ましくは200 Å以上、より好ましくは300 Å以上、さらに好ましくは600 Å以上、とくに好ましくは750 Å以上、最も好ましくは800 Å以上1000 Å以下である。

【0029】炭素質物(N)は、粒子状ないし繊維状であり、好ましくは粒子状である。粒子状の場合、その体積平均粒径が好ましくは0.5 μm以上30 μm以下、より好ましくは0.6 μm以上24 μm以下、さらに好ましくは0.7 μm以上20 μm以下、とくに好ましくは0.7 μm以上15 μm未満、最も好ましくは0.8 μm以上10 μm未満である。

【0030】一方、繊維状の場合は、平均直径が20 μm以下、好ましくは18 μm以下、より好ましくは15 μm以下、さらに好ましくは14 μm以下、とくに好ましくは0.1 μm以上12 μm以下、最も好ましくは0.2 μm以上10 μm以下である。炭素質物(N)の比表面積U(N)は、好ましくは300 m<sup>2</sup>/g以下、より好ましくは0.1 m<sup>2</sup>/g以上200 m<sup>2</sup>/g以下、さらに好ましくは1 m<sup>2</sup>/g以上100 m<sup>2</sup>/g以下、とくに好ましくは3 m<sup>2</sup>/g以上50 m<sup>2</sup>/g以下、最も好ましくは5 m<sup>2</sup>/g以上30 m<sup>2</sup>/g以下である。

【0031】炭素質物(N)は、(A)有機化合物を、不活性ガス流中又は真空中において、300~3000℃、好ましくは500~3000℃の温度で加熱することによって分解し、炭素化と黒鉛化を行う方法、(B)カーボンブラック、コークスなどの炭素質物をさらに加熱して炭素化を適当に進める方法、(C)人造黒鉛、天然黒鉛、気相成長黒鉛ウィスカーをそのまま用いる方法により得ることができる。

【0032】方法(A)における有機化合物としては、ナフタレン、フェナンスレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンのような、3員環以上の単環炭化水素化合物が互いに2個以上縮合してなる縮合多環式炭化水素化合物；又は上記化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体；上記各化合物の混合物を主成分とする各種のピッ

チ；インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジンのような、3員環以上の複素単環化合物が互いに少なくとも2個以上結合するか、または1個以上の3員環以上の単環炭化水素化合物と結合してなる縮合複素環化合物；上記各化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体；さらにベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族単環炭化水素、またそれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体、例えば1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸、その二無水物又はそのジイミドなどの誘導体を挙げることができる。

【0033】上述のピッチについてさらに詳述すると、ナフサの分解の際に生成するエチレンヘビーエンドピッチ、原油ピッチ、コールピッチ、アスファルト分解ピッチ、ポリ塩化ビニル等を熱分解して生成するピッチなどを例として挙げることができる。また、これらの各種のピッチをさらに不活性ガス流下などで加熱し、キノリン不溶分が好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上のメソフェーズピッチにして用いることができる。

【0034】さらに、プロパン、プロピレンのような脂肪族の飽和又は不飽和の炭化水素や、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリ塩化ビニルなどのハロゲン化ビニル樹脂、ポリ(α-ハロゲン化アクリロニトリル)などのアクリル樹脂、ポリアセチレン、ポリフェニレンビニレンなどの共役系樹脂のような有機高分子をも用いることができる。

【0035】この様にして合成した炭素質物(N)に表層の炭素質物(S)を形成するには、たとえば

(1) 核となる炭素質物(N)の表面上に、有機化合物を被覆した後炭素化し、表層の炭素質物(S)を形成する方法、(2) 炭素質物(N)の表面上に有機化合物を炭素化して炭素質物(S)を形成しそのまま炭素質物(N)の比表面積 $U(N)$ の $1/2$ 以下の比表面積(U)を有する炭素質物の粒子とする方法、(3) 炭素質物(N)の表面上に有機化合物を炭素化して炭素質物(S)を形成した後、粉碎工程を行う方法のいずれかを用いることができる。この際、いずれの方法においても、多層構造炭素質物の比表面積 $U$ を、核の炭素質物(N)の比表面積 $U(N)$ の $1/2$ 以下とする。すなわち、 $U(N) \geq 2U$ 、好ましくは、 $U(N) \geq 3U$ である。

【0036】また、方法(1)はさらに以下の3通りに細分化することができる。

(1-1) 比較的低分子の有機化合物を有機溶媒に溶かし、これと炭素質物(N)を混合する。加熱により、有機溶媒を蒸発させ、炭素質物(N)の表面上に有機化合物を被覆した後に加熱炭素化する。その後、加熱、分解

して表層の炭素質物を形成する。有機化合物としてはベンゼン、トルエンなどの芳香族単環炭化水素、ナフタレン、フェナンスレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンのような縮合多環式炭化水素のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体、インドール、イソインドール、キノリンのような3員環以上の複素多環化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体を用いることができる。

【0037】(1-2) 炭素質物(N)の表面を有機高分子化合物で被覆し、その後固相で熱分解して炭素質物を形成させる。有機高分子としては、セルロース；フェノール樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリ(α-ハロゲン化アクリロニトリル)などのアクリル系樹脂；ポリアミドイミド樹脂；ポリアミド樹脂；などを用いることができる。

【0038】(1-3) 炭素質物(N)の表面を縮合多環式炭化水素、複素多環化合物等で被覆する。その後加熱し、液相で表層の炭素質物(S)を形成させる。縮合多環式炭化水素としては、前述のピッチを用いることが好ましい。特にこの方法では、メソフェーズと呼ばれる液晶状態を経由して炭素化を進め、炭素質物(S)を形成することが好ましい。

【0039】表層を形成するための、熱分解温度は、通常は核となる炭素質物を合成する温度より低く、300~2,000℃が好ましい。なお、核となる炭素質物(N)の表面に、有機化合物を被覆する時、核の炭素質物(N)の比表面積 $U(N)$ の $1/2$ 以下の比表面積となる迄、被覆した後、炭素化するのが好ましい。より好ましくは $1/3$ 以下、さらに好ましくは $1/4$ 以下、とくに好ましくは $1/5$ 以下、最も好ましくは $1/6$ 以下である。

【0040】また、核となる炭素質物(N)の合成で、内核を合成し、その上に外核を合成して多段階で多相の核となる炭素質物を合成することができる。同じように、表層となる炭素質物の合成で、内表層を合成し、その上に外表層を合成して多段階で多相の表層となる炭素質物を合成することができる。こうして得られた多相構造の炭素質物において、核の部分と表層の部分との割合は、核が好ましくは20重量%以上70重量%以下、より好ましくは25重量%以上65重量%以下、さらに好ましくは30重量%以上60重量%以下、とくに好ましくは35重量%以上55重量%以下、最も好ましくは40重量%以上50重量%以下である。

【0041】また、表層が、好ましくは30重量%以上80重量%以下、より好ましくは35重量%以上75重量%以下、さらに好ましくは40重量%以上70重量%以下、とくに好ましくは45重量%以上65重量%以下、最も好ましくは50重量%以上60重量%以下であ

る。また核を包む表層の厚みは、好ましくは $100\text{\AA}$ ～ $5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $200\text{\AA}$ ～ $4\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $300\text{\AA}$ ～ $3\mu\text{m}$ 、とくに好ましくは $500\text{\AA}$ ～ $2\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $700\text{\AA}$ ～ $1.5\mu\text{m}$ である。

【0042】(二次電池の構成)次に、本発明の電極材料を用いた二次電池の実施例を説明する。二次電池は、再充電可能な正極と、再充電可能な負極を有し、両者の間に電解液を保持するセパレーターが介在している。

【0043】(負極電極の形成)負極電極は、本発明の電極材料のみで形成することも、また、電極材料と、アルカリ金属と合金可能な金属あるいはアルカリ金属の合金との混合物で形成することもできる。

【0044】アルカリ金属と合金可能な金属、好ましくはリチウム金属と合金可能な金属としては、例えばアルミニウム(Al)、鉛(Pb)、亜鉛(Zn)、スズ(Sn)、ビスマス(Bi)、インジウム(In)、マグネシウム(Mg)、ガリウム(Ga)、カドミウム(Cd)、銀(Ag)、ケイ素(Si)、ホウ素(B)、アンチモン(Sb)等が挙げられ、好ましくはAl、Pb、In、BiおよびCdであり、さらに好ましくはAl、Pb、Inであり、とくに好ましくはAl、Pbであり最も好ましくはAlである。

【0045】アルカリ金属の合金、好ましくはリチウム金属の合金としては、合金の組成(モル組成)を $\text{Li}_x\text{M}$ (xは金属Mに対するモル比)と表わすすると、Mとしては上述の金属が用いられる。また、xは $0 < x \leq 9$ を満たすことが好ましく、より好ましくは $0.1 \leq x \leq 5$ であり、さらに好ましくは $0.5 \leq x \leq 3$ であり、とくに好ましくは $0.7 \leq x \leq 2$ である。

【0046】合金中には上述の金属以外にさらに他の元素を50モル%以下の範囲で含有していてもよい。また、上述したアルカリ金属の合金を二種以上用いることもできる。アルカリ金属と合金可能な金属ないしアルカリ金属の合金は、本発明の炭素質物との混合物中、好ましくは3重量%以上60重量%以下、より好ましくは5重量%以上50重量%以下、さらに好ましくは7重量%以上45重量%以下、とくに好ましくは10重量%以上40重量%以下、最も好ましくは12重量%以上35重量%以下である。また、この混合物の混合形態は、炭素質物中に、アルカリ金属と合金可能な金属ないしアルカリ金属の合金と、炭素質物(N)とが包含されている形態が最も好ましい。

【0047】(正極電極の形成)正極体の材料は、とくに限定されないが、たとえば、Liイオンなどのアルカリ金属カチオンを充放電反応に伴って放出もしくは獲得する金属カルコゲン化合物からなることが好ましい。そのような金属カルコゲン化合物としては、バナジウムの酸化物、バナジウムの硫化物、モリブデンの酸化物、モリブデンの硫化物、マンガンの酸化物、クロムの酸化物、チタンの酸化物、チタンの硫化物及びこれらの複合

酸化物、複合硫化物などが挙げられる。好ましくはCr<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>、VO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub>；TiS<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、MoS<sub>2</sub>、MoS<sub>3</sub>、VS<sub>2</sub>、Cr<sub>0.25</sub>V<sub>0.75</sub>S<sub>2</sub>、Cr<sub>0.5</sub>V<sub>0.5</sub>S<sub>2</sub>などである。また、LiCoO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>などの酸化物；CuS、Fe<sub>0.25</sub>V<sub>0.75</sub>S<sub>2</sub>、Na<sub>0.1</sub>CrS<sub>2</sub>などの硫化物；NiPS<sub>3</sub>、FePS<sub>3</sub>などのリン、イオウ化合物；VSe<sub>2</sub>、NbSe<sub>3</sub>などのセレン化合物などを用いることもできる。

10 【0048】また、ポリアニリン、ポリピロールなどの導電性ポリマーや、比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上、とくに好ましくは $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $2000\text{m}^2/\text{g}$ 以上の炭素質物を正極に用いることができる。

【0049】(電解液の調製)電解液を保持するセパレーターは、一般に保液性に優れた材料、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンの不織布を使用することができる。

20 【0050】電解液は、プロピレンカーボネートないしブチレンカーボネートを20vol%以上100vol%以下含有する溶媒に、LiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>などのアルカリ金属塩、テトラアルキルアンモニウム塩等を溶解させて構成する。溶媒は、プロピレンカーボネートないしブチレンカーボネートを好ましくは25vol%以上80vol%以下、より好ましくは30vol%以上70vol%以下、さらに好ましくは35vol%以上65vol%以下、とくに好ましくは40vol%以上60vol%以下、最も好ましくは45vol%以上50vol%以下含有する。

【0051】また、混合溶媒として、プロピレンカーボネートないしブチレンカーボネート以外に用いる溶媒としては、エチレンカーボネートなどの環状エステル化合物を好ましくは1vol%以上50vol%以下、より好ましくは2vol%以上40vol%以下、さらに好ましくは5vol%以上35vol%以下、とくに好ましくは10vol%以上30vol%以下、最も好ましくは15vol%以上25vol%以下含有する。

40 【0052】とくに、エチレンカーボネートを、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとの混合溶媒100容量部に対し、好ましくは2容量部以上60容量部以下、より好ましくは5容量部以上50容量部以下、さらに好ましくは10容量部以上40容量部以下、とくに好ましくは12容量部以上30容量部以下、最も好ましくは15容量部以上25容量部以下含有する混合溶媒が好ましい。

50 【0053】また、混合溶媒中に1, 2-ジメトキシエタン、クラウンエーテル(12-crown-4等)、

ジオキソラン、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物ないしジエチルカーボネートなどの鎖状エステル化合物を含有することができる。この場合、混合溶媒中のエーテル化合物ないし鎖状エステル化合物は、好ましくは10vol%以上85vol%以下、より好ましくは15vol%以上80vol%以下、さらに好ましくは18vol%以上70vol%以下、とくに好ましくは20vol%以上60vol%以下、最も好ましくは30vol%以上50vol%以下である。

【0054】このようにして構成された二次電池、たとえば、正極に金属カルコゲン化合物を用い、負極に本発明の炭素質物を用いた二次電池では、負極電極において、充電時に活物質イオン（とくにリチウムイオンが好ましい）がドーブされ、放電時に活物質イオンが放出されることによって充放電の電極反応が進行する。正極においては充電時に正極体より活物質イオンが放出され、放電時に活物質イオンがドーブされて、充放電の電極反応が進行する。

【0055】また、正極に上述の導電性高分子ないしは比表面積の大きな炭素質物を用い、負極に本発明の炭素質物を用いた二次電池では、負極電極においては充電時に、電解液中のカチオンがドーブされ、放電時には負極体中のカチオンが放出されて、充放電の電極反応が進行する。一方、正極においては、充電時に、電解液中のアニオンがドーブされ、放電時には、正極体中のアニオンが放出されて、充放電の電極反応が進行する。

【0056】本発明の炭素質物を負極に用いた二次電池\*

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{\AA}) ; \quad d_{110} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta'} \quad (\text{\AA}) \quad (3)$$

$\lambda$ : 1.5418 Å

$\theta, \theta'$ :  $d_{002}$ 、 $d_{110}$  に相当する回折角

(2) c 軸及び a 軸方向の結晶子の大きさ:

$L_c; L_a$

前項で得た補正回折曲線において、ピーク高さの半分の位置におけるいわゆる半価巾  $\beta$  を用いて c 軸及び a 軸方向の結晶子の大きさを次式より求める。

【0059】

【数3】

$$L_c = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{\AA}) \quad (4)$$

$$L_a = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta'} \quad (\text{\AA}) \quad (5)$$

形状因子 K には 0.90 を用いた。 $\lambda$ 、 $\theta$  及び  $\theta'$  については前項と同じ意味である。

【0060】真密度湯浅アイオニクス社製マルチピクノメーターを用いヘリウムガスでのガス置換法を用いて測定した。

\*電池は、二次電池容量と長期の充放電サイクル特性のバランスと安全性にすぐれた特性を発揮する。なお、本発明において、X線広角回折、密度等の各測定は、下記方法により実施した。

【0057】X線広角回折

(1) (002) 面の面間隔 ( $d_{002}$ ) 及び (110) 面の面間隔 ( $d_{110}$ )

炭素質物が粉末の場合はそのまま、微小片状の場合にはめのう乳鉢で粉末化し、炭素質物に対して約15重量%のX線標準用高純度シリコン粉末を内部標準物質として混合して試料セルにつめる。グラファイトモノクロメーターで単色化したCuK $\alpha$ 線を線源とし、反射式ディフракトメーター法によって広角X線回折曲線を測定する。曲線の補正には、いわゆるローレンツ、偏光因子、吸収因子、原子散乱因子等に関する補正は行わず次の簡便法を用いる。即ち(002)、及び(110)回折に相当する曲線のベースラインを引き、ベースラインからの実質強度をプロットし直して(002)面、及び(110)面の補正曲線を得る。この曲線のピーク高さの3分の2の高さに引いた角度軸に平行な線が回折曲線と交わる線分の中点を求め、中点の角度を内部標準で補正し、これを回折角の2倍とし、CuK $\alpha$ 線の波長 $\lambda$ とから式(3)のブラッグ式によって $d_{002}$ 及び $d_{110}$ を求める。

【0058】

【数2】

【0061】(実施例1)

(1) 負極電極の形成

X線広角回折において、真密度が2.23 g/cc、 $d_{002}$ が3.37 Å、平均粒径2  $\mu$ m、比表面積が20 m<sup>2</sup>/gの炭素質物を、ピッチ（縮合多環炭化水素化合物の混合物）をトルエン溶媒に溶解させた溶液中で攪拌させながら加熱して、ピッチをこの炭素質物の粒子の表面上に被覆した。

【0062】次に、窒素流下、20℃/minの昇温速度で1300℃迄昇温し、1300℃で30分保持して炭素化し、多相構造の炭素質物粒子を形成した後、軽く粉碎して平均粒径24  $\mu$ mの粒子とした。測定の結果、核となる炭素質物100重量部に対し、表層の炭素質物の割合は100重量部であった。また、アルゴンイオンレーザー光(5145 Å)を用いたラマンスペクトル分析において、前記Rが0.74であった。

【0063】真密度は2.10 g/cc、BET比表面積は3.8 m<sup>2</sup>/gであった。X線広角回折において $d_{002}$ が3.37 Åと3.51 Åの2つのピークを有し、両者のピークを有する回折曲線の積分強度比(13.51 Å/I



3.37 Å)は0.95であった。この炭素質物94重量部にポリエチレン6重量部を混合して、直径16mmのペレット状に圧縮成形した。これを真空中で130℃に加熱、乾燥して負極電極を成形した。

【0064】(2) 正極電極の形成

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 500mg、ポリテトラフルオロエチレン25mg、カーボンブラック25mgを混練しシート化した後、直径16mmのペレット電極を形成した。

【0065】(3) 二次電池セルの形成と二次電池性能評価

二次電池セルの組み立てに先立ち、1.0モル/リットルのLiClO<sub>4</sub>を含むプロピレンカーボネート溶液中において、リチウム金属を対極として正極電極を1.2mAで15時間予備充電した。同様に負極電極も1.2mAで7時間予備充電した。

【0066】そして、LiClO<sub>4</sub>をプロピレンカーボネート(75vol%)とエチレンカーボネート(25vol%)の混合溶媒に1モル/リットル量溶解させた電解液を含浸させたポリプロピレン製セパレーターを両極間に介在させ、二次電池セルを形成した。この二次電池セルを20℃の恒温槽中に置き、両極間を1mAの定電流で3.3V迄充電し1.8V迄放電する操作を繰り返した。5サイクル目と15サイクル目の特性を表1に示した。

【0067】(比較例1)

(1) 負極電極の形成

表1

実施例1で核として用いた炭素質物を、表層に炭素質物を形成せずそのまま負極電極材料として用いた。この炭素質物はd<sub>002</sub>が3.37 Å、ラマンスペクトル分離においてR値が0.10であり、平均粒径が2 μmの粒子であった。負極電極の形成は、実施例1と同様に行った。

【0068】(2) 正極電極の形成

実施例1と同様に正極電極を形成した。

(3) 二次電池セルの構成と評価

10 実施例1と同様に二次電池セルを構成し、その二次電池特性を評価し、表1にまとめた。

【0069】(比較例2)

(1) 負極電極の作成

ピッチを電気加熱炉にセットし、これを窒素流下、20℃/minの昇温速度で1300℃で30分保持した後、粉碎し、平均粒径24 μmの粒子とした。この炭素質物は、X線広角回折においてd<sub>002</sub>が3.48 Åのピークのみを有した。この炭素質物を用い、実施例1と同様に負極電極を作成した。

20 【0070】(2) 正極電極の作成

実施例1と同様に正極電極を作成した。

(3) 電池セルの構成と評価

実施例1と同様に電池セルを構成し、その二次電池特性を評価して表1にまとめた。

【0071】

【表1】

|      | 5 サイクル       |              |             | 15 サイクル      |              |             |
|------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|
|      | 充電量<br>(mAh) | 放電量<br>(mAh) | 電荷効率<br>(%) | 充電量<br>(mAh) | 放電量<br>(mAh) | 電荷効率<br>(%) |
| 実施例1 | 12.3         | 12.1         | 98.4        | 12.2         | 12.1         | 99.2        |
| 比較例1 | 4.2          | 4.0          | 95.2        | 4.3          | 3.8          | 88.4        |
| 比較例2 | 8.7          | 8.5          | 97.7        | 8.7          | 8.5          | 97.7        |